

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 588**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C25C 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2010** **PCT/EP2010/060838**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2011** **WO11012596**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2010** **E 10734758 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016** **EP 2459774**

54 Título: **Electrodo para aplicaciones electrolíticas**

30 Prioridad:

28.07.2009 US 229057 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2017

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)

Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT

72 Inventor/es:

GULLÁ, ANDREA FRANCESCO y
ABRAHAM, SOBHA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 605 588 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo para aplicaciones electrolíticas

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un electrodo para aplicaciones electrolíticas, en particular a un electrodo adecuado para su uso como ánodo de liberación de oxígeno en electrolitos acuosos.

Antecedentes de la invención

El electrodo de la invención se puede emplear en una amplia gama de procesos electrolíticos sin limitación, pero es particularmente adecuado para funcionar como un ánodo que libera oxígeno en un procedimiento electrolítico.

10 Los procesos de liberación del oxígeno son bien conocidos en el campo de la electroquímica industrial e incluyen una gran variedad de procesos electrometalúrgicos, tales como electroerosión, electrorrefinación, galvanoplastia, además de protección catódica de estructuras cementosas y otros procesos no metalúrgicos.

15 El oxígeno se libera habitualmente sobre la superficie de un ánodo de metal de válvula revestido con catalizador; Los ánodos de metal de válvula proporcionan sustratos adecuados en vista de su resistencia química aceptable en la mayoría de los ambientes electrolíticos, que es impartida por una película de óxido muy delgada formada en su superficie que retiene una buena conductividad eléctrica. El titanio y las aleaciones de titanio son la opción más común para el sustrato de válvula de metal en vista de sus características mecánicas y su coste. El recubrimiento de catalizador se proporciona con el fin de disminuir el sobrepotencial de la reacción de desprendimiento de oxígeno y normalmente contiene metales del grupo del platino u óxidos de los mismos, por ejemplo óxido de iridio, opcionalmente mezclado con óxidos metálicos formadores de película tales como óxido de titanio, tantalio o estaño.

20 Los ánodos de este tipo tienen rendimientos y vida útil aceptables en algunas aplicaciones industriales, pero a menudo son insuficientes para resistir la agresividad de algunos electrolitos, especialmente en procesos realizados a alta densidad de corriente, como es el caso de la mayoría de los procesos de galvanoplastia.

25 El mecanismo de falla de los ánodos que generan oxígeno, particularmente a una densidad de corriente superior a 1 kA/m², a menudo implica un ataque localizado en la interfaz de revestimiento a sustrato, dando lugar a la formación de una capa de óxido metálico de válvula aislante gruesa (pasivación de sustrato) y/o a la escisión y desprendimiento del recubrimiento de catalizador de la misma. Una manera de evitar o ralentizar sustancialmente tales fenómenos es proporcionar una capa de barrera protectora entre el sustrato y el recubrimiento de catalizador. Una capa de barrera adecuada debería impedir el acceso de agua y acidez al metal sustrato mientras mantiene la conductividad eléctrica requerida. Los sustratos metálicos de titanio pueden protegerse, por ejemplo, interponiendo 30 una capa barrera a base de óxido metálico, por ejemplo una capa de barrera de óxido de titanio y/o óxido de tantalio, entre el sustrato y el recubrimiento de catalizador. Dicha capa necesita ser muy delgada (por ejemplo, unos pocos micrómetros), de lo contrario la muy limitada conductividad eléctrica de los óxidos de titanio y tantalio haría que el electrodo no fuera apto para trabajar en una celda electroquímica o, en cualquier caso, aumentaría demasiado el voltaje de la celda con el consiguiente aumento del consumo de energía eléctrica necesaria para llevar a cabo el proceso electrolítico requerido. Por otra parte, las capas de barrera extremadamente delgadas son 35 susceptibles de presentar fisuras u otros defectos que pueden ser penetrados por electrolitos de proceso, eventualmente conduciendo a ataques localizados dañinos.

40 Las capas de barrera a base de óxido metálico pueden obtenerse de diversas maneras. Por ejemplo, una solución acuosa de sales precursoras metálicas, por ejemplo. Cloruros o nitratos, se pueden aplicar al sustrato, por ejemplo mediante cepillado o inmersión y descomposición térmica para formar los correspondientes óxidos: este método puede utilizarse para formar capas de óxidos mixtos de metales tales como titanio, tántalo o estaño, pero la barrera obtenida Generalmente no es suficientemente compacta y presenta grietas y fisuras lo que lo hace inadecuado para las aplicaciones más exigentes. Otra forma de depositar una película protectora de óxido es por medio de diversas técnicas de deposición, tales como pulverización con plasma o llama, deposición de iones de arco o deposición 45 química/física de vapor, que son procesos engorrosos y costosos que pueden ser intrínsecamente difíciles de escalar tal como uno de los expertos en la técnica aprecia fácilmente; Además, estos métodos se caracterizan por un equilibrio crítico entre la conductividad eléctrica y la eficacia del efecto de barrera que en muchos casos no conduce a una solución completamente satisfactoria.

El simple uso de una capa de barrera como medio protector contra ataques corrosivos tiene siempre la desventaja de que defectos locales inevitables en la estructura de barrera se convierten fácilmente en sitios para un ataque químico o electroquímico preferente al sustrato subyacente; un ataque destructivo sobre una porción localizada del sustrato puede extenderse en muchos casos en la interfaz de barrera a sustrato y dar como resultado el aislamiento eléctrico del sustrato en virtud de un crecimiento de óxido masivo y/o una escisión extensa de los componentes recubiertos del sustrato.

Las consideraciones anteriores muestran cómo es altamente deseable identificar una capa de barrera protectora más eficaz para electrodos que puedan funcionar como ánodos que liberan oxígeno en procesos electrolíticos.

El documento JP 2007 154237 A describe un método de fabricación de un electrodo que comprende una capa de barrera que comprende óxidos de titanio y talio.

Sumario de la invención

Varios aspectos de la presente invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

Bajo un aspecto, un electrodo para aplicaciones electrolíticas comprende un sustrato hecho de titanio o aleación de titanio y una capa catalítica basada en metales del grupo del platino u óxidos de los mismos con una capa de barrera dual intermedia, comprendiendo la capa de barrera doble:

- una capa de barrera primaria, más externa, en contacto directo con la capa catalítica y que consiste en una fase mixta térmicamente densificada de óxido de titanio-tantalio, y

- una capa de barrera secundaria, más interna, en contacto directo con el sustrato y que consiste esencialmente en óxido de titanio no estequiométrico modificado con inclusiones de óxido de tántalo y óxido de titanio que se difunden desde la capa de barrera primaria.

La capa de barrera primaria se caracteriza por ser extremadamente compacta, por ejemplo dos veces más compacta que una barrera de óxido de la técnica anterior; La densidad de la capa de barrera primaria, expresada como grado de compacidad de sus partículas constituyentes, está comprendida entre 80 y 120 partículas por 10.000 nm² de superficie. Esta gama se aproxima o corresponde al grado máximo de compacidad que puede obtenerse con una fase mixta de óxido de titanio-tantalio y por lo tanto puede tener la ventaja de proporcionar una barrera virtualmente libre de defectos que confiere una protección excelente incluso a un espesor muy reducido. Proporcionar una capa de barrera primaria efectiva que tiene un espesor muy limitado permite mejorar la conductividad eléctrica de todo el electrodo.

La capa de barrera secundaria se caracteriza por ser altamente conductora, siendo su volumen esencialmente constituido por óxido de titanio no estequiométrico que crece a partir de la superficie metálica subyacente, que es inherentemente más conductiva que TiO₂ estequiométrico; las inclusiones de Ta⁺⁵ mejoran aún más la conductividad de esta capa. Esta conductividad mejorada conduce a una disminución en la velocidad de transporte de los iones de Ti a través de la capa de óxido y, en consecuencia, a una disminución en la velocidad de crecimiento de la capa de pasivación. Por otra parte, las inclusiones de óxido de tántalo y óxido de titanio pueden formar soluciones en estado sólido, que pueden tener la ventaja de desplazar el potencial de formación de óxido de titanio a valores más anódicos.

En una realización, la relación molar de Ti:Ta en la fase mixta de óxido de titanio-tantalio de la capa de barrera primaria es de 60:40 a 80:20. Este intervalo de composición es particularmente útil para proporcionar una capa de barrera de alto rendimiento de ánodos que evolucionan con oxígeno. En otras realizaciones, diferentes electrodos que evolucionan con gas, por ejemplo, los electrodos que producen cloro, pueden comprender capas de barrera de óxido de titanio-tantalio mezcladas de diferente composición molar.

En una realización, la capa de barrera primaria se modifica con un agente de dopado seleccionado del grupo que consiste de los óxidos de Ce, Nb, W y Sr. Se observó sorprendentemente que una cantidad de 2 a 10% en moles de tales especies en una barrera basada en una composición mixta de óxido de titanio-tantalio con una relación molar Ti:Ta de 60:40 a 80:20, puede tener un efecto beneficioso sobre la duración total del electrodo. En estas condiciones, la capa de barrera secundaria también contiene inclusiones del óxido correspondiente.

Una capa de barrera primaria de la densidad indicada anteriormente permite que un ánodo que libera oxígeno resista las condiciones operativas industriales más agresivas incluso con un espesor de unos pocos micrómetros. En una realización, la capa de barrera primaria tiene un grosor de al menos 3 micrómetros; Esto puede tener la ventaja de minimizar la presencia de posibles defectos de paso. El espesor de la capa de barrera primaria se puede hacer más alto si el objetivo es aumentar la vida útil del electrodo tanto como sea posible. En una realización, la capa de barrera primaria tiene un grosor no superior a 25 micrómetros, para evitar incurrir en penalizaciones resistivas excesivas. El espesor de la capa de barrera secundaria, resultante de la modificación de una capa de óxido de titanio con óxido de tantalio e inclusiones de óxido de titanio durante la etapa de densificación térmica de la capa de barrera primaria, es normalmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 veces menor que la de la capa primaria de barrera. En una realización, la capa de barrera secundaria tiene un espesor de 0,5 a 5 micrómetros.

El electrodo descrito anteriormente puede utilizarse en una amplia gama de aplicaciones electroquímicas, pero es particularmente útil como ánodo que libera oxígeno en aplicaciones electrolíticas, especialmente a alta densidad de corriente (por ejemplo galvanoplastia metálica y similares). En este caso, puede ser ventajoso proporcionar una capa catalítica mixta basada en óxido metálico encima de la capa de barrera doble. En una realización, la capa catalítica comprende óxido de iridio y óxido de tantalio, que puede tener la ventaja de reducir el sobrepotencial de la reacción de liberación de oxígeno, especialmente en electrolitos ácidos.

En una realización, el electrodo se produce aplicando una solución precursora que contiene especies adecuadas de titanio y tántalo a un sustrato de titanio, secando a 120-150°C hasta eliminar el disolvente y descomponiendo térmicamente los precursores a 400-600°C hasta formar un titanio y la capa de óxido mixto de tantalio, que se obtiene normalmente en 3 a 20 minutos; esta etapa puede repetirse varias veces hasta obtener una capa de óxido mixto de titanio y tántalo del espesor requerido. En una etapa subsiguiente, el sustrato recubierto con la capa de óxido mixto de titanio y tántalo es post-cocida en el horno a 400-600° C hasta formar una capa de barrera doble como se ha descrito anteriormente. El tratamiento térmico posterior a la cocción tiene la ventaja de densificar la capa de óxido mixto de titanio y tantalio en una medida extrema, facilitando al mismo tiempo la migración de óxido de titanio y óxido de tantalio al sustrato de titanio subyacente, formando así una capa de barrera secundaria de conductividad mejorada que puede tener también un potencial de oxidación (correspondiente al potencial de formación de óxido de titanio) desplazado a valores positivos. En una etapa final, se forma una capa catalítica sobre dicha capa de barrera doble aplicando y descomponiendo térmicamente una solución que contiene compuestos de metal del grupo del platino en una o más recubrimientos.

En una realización, la solución precursora de titanio y tántalo es una solución hidroalcohólica que tiene un contenido molar de agua de 1 a 10% y que contiene una especie de alcóxido de Ti, por ejemplo isopropóxido de Ti. Esta solución puede obtenerse, por ejemplo, mezclando una solución comercial de Ti-isopropóxido con una solución de TaCl₅ y ajustando el contenido de agua mediante la adición de HCl acuoso. Tener un contenido de agua tan reducido en la solución precursora puede ayudar en el proceso de densificación de la fase de óxido mixto de titanio-tantalio de la capa de barrera primaria. En otra realización, la solución precursora contiene las especies de etóxido de Ti o de butóxido de Ti.

En una realización, la solución precursora de titanio y tántalo contiene además una sal, opcionalmente un cloruro, de Ce, Nb, W o Sr.

En una realización, después de la etapa de descomposición térmica de la solución de precursor de titanio y tántalo, la capa de óxido mixto de titanio y tántalo obtenida se predensifica mediante templado del electrodo en un medio adecuado. En una realización, la velocidad de enfriamiento de la etapa de templado es al menos 200°C/s; Esto puede obtenerse, por ejemplo, extrayendo el sustrato recubierto con la capa de óxido mixto de titanio y tántalo del horno (a 400-600 °C) y sumergiéndolo inmediatamente en agua fría. Después, se lleva a cabo la postcocción a 400 a 600°C durante un tiempo suficiente para formar la capa de doble barrera. La etapa de enfriamiento también puede efectuarse en otros medios líquidos adecuados tales como aceite, o también en aire, opcionalmente bajo ventilación forzada. El enfriamiento puede tener la ventaja de ayudar a la densificación de la fase mixta de óxido de titanio-tántalo y permitir reducir en cierta medida la duración de la subsiguiente etapa posterior a la cocción.

Breve descripción de las Figuras

- La figura 1 es la imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de un electrodo de acuerdo con la invención.

- La Figura 2 es una colección de espectros de XRD de muestras de capas de barrera primaria de acuerdo con la invención.

- La Figura 3 es una colección de espectros de XRD de muestras de capas de barrera primaria de acuerdo con la técnica anterior.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones particulares de la invención. Debe apreciarse por los expertos en la técnica que las composiciones y técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan composiciones y técnicas descubiertas por los inventores para funcionar bien en la práctica de la invención y por lo tanto puede considerarse que constituyen modos preferidos para su práctica. Sin embargo, los expertos en la técnica deben, a la luz de la presente descripción, apreciar que pueden realizarse muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y todavía obtener un resultado parecido o similar sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se grabó una hoja de titanio de grado 1, 0,89 mm de espesor en HCl al 18% vol. y se desengrasó con acetona. La hoja se cortó en piezas de 5,5 cm x 15,25 cm. Cada pieza se utilizó como un sustrato de electrodo y se recubrió con una solución de precursor obtenida mezclando una solución de Ti-isopropóxido (175 g/l en 2-propanol) y una solución de TaCl₅ (56 g/l en HCl concentrado) en diferentes relaciones molares (composición 1: 100% de Ti; composición 2: 80% de Ti, 20% de Ta; composición 3: 70% de Ti, 30% de Ta; composición 4: 60% de Ti, 40% de Ta; composición 5: 40% de Ti, 60% de Ta; composición 6: 20% de Ti, 80% Ta; composición 7: 100% de Ta). Se prepararon tres muestras diferentes para cada una de las composiciones enumeradas anteriormente, de la siguiente manera: se aplicaron las siete soluciones precursoras a las muestras de sustrato correspondientes mediante cepillado, después se secaron los sustratos a 130°C durante aproximadamente 5 minutos y posteriormente se curaron a 515°C durante 5 minutos. Esta operación se repitió 5 veces, después cada sustrato recubierto se sometió a un tratamiento térmico final a 515°C durante 3 horas.

Al final de esta etapa, la mitad de las muestras revestidas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), todas ellas revelando los rasgos característicos de la sección transversal mostrada en la Fig. 1, que se refiere a una capa de barrera dual obtenida a partir de la composición 3, siendo 1 el sustrato metálico de titanio, siendo 3 (zona de color gris claro) la capa de barrera primaria que consiste en una capa de óxido de tantalio-tantalio (Ti_xO_y/Ta_xO_y), siendo 2 (zona de color gris oscuro) la capa de barrera secundaria constituida por un óxido de titanio no estequiométrico crecido a partir del sustrato 1 y modificado por inclusiones de óxido de Ti y óxido de Ta procedentes de la capa de barrera primaria 3, siendo 4 la capa catalítica constituida por una mezcla de óxidos de Ir y óxidos de Ta.

La serie de muestras que no se recubrió con la capa de catalizador se sometió a difracción de rayos X (XRD), obteniéndose los espectros recogidos en la Fig. 2, donde el pico 10 puede atribuirse al sustrato de titanio, los picos 20 y 21 son característicos de las especies de óxido de titanio y los picos 30, 31 y 32 pueden atribuirse al tantalio.

Mediante la integración de los picos XRD característicos es posible obtener el diámetro medio de partícula Ti_xO_y/Ta_xO_y para cada composición, así como el volumen y la superficie correspondientes, bajo la suposición de que las partículas son en su mayoría esféricas. Tales parámetros son una medida del espacio medio ocupado por partículas de óxido envasadas en la red cristalina.

La densidad superficial de las partículas para cada composición puede expresarse como el número de partículas empaquetadas en un área de 10.000 nm² y es un índice de la compacidad de la capa barrera obtenida. Los datos presentados en la Tabla 1 muestran que en un cierto intervalo de composición (de aproximadamente 80% de Ti, 20% de Ta a aproximadamente 60% de Ti, 40% de Ta) la densidad superficial de las partículas está muy próxima al límite teórico.

Tabla 1

ID de la composición	Ti _x O _y /Ta _x O _y Diámetro promedio de partícula (nm)	Ti _x O _y /Ta _x O _y volumen de partícula (nm ³)	Ti _x O _y /Ta _x O _y superficie de partícula (nm ²)	Ti _x O _y /Ta _x O _y densidad superficial de partícula (partículas/10,000 nm ²)
1	12.72	1078	508	78.68

ID de la composición	Ti _x O _y /Ta _x O _y Diámetro promedio de partícula (nm)	Ti _x O _y /Ta _x O _y volumen de partícula (nm ³)	Ti _x O _y /Ta _x O _y superficie de partícula (nm ²)	Ti _x O _y /Ta _x O _y densidad superficial de partícula (partículas/10,000 nm ²)
2	11.15	726	391	102.36
3	10.78	656	365	109.59
4	11.00	697	380	105.18
5	21.23	5014	1417	28.23
6	21.58	5265	1464	27.33
7	20.50	4511	1320	30.29

Se repitió la misma caracterización XRD en una serie de muestras revestidas y se obtuvieron resultados análogos, aunque la presencia de picos de tantalio procedentes del catalizador hace más difícil el cálculo.

- Se llevó a cabo un ensayo de duración acelerada sobre la otra serie de muestras revestidas bajo liberación de oxígeno en 150 g/l de H₂SO₄ a 65°C, con una densidad de corriente de 20 kA/m² y utilizando un cátodo de zirconio como contraelectrodo con un electrodo de 1,27 de brecha. El ensayo mide el tiempo de vida del electrodo bajo la liberación del oxígeno en las condiciones especificadas, definido como el tiempo necesario para aumentar el voltaje inicial de la celda en 1 V. Todas las muestras bajo prueba mostraron una vida útil por encima de 1400 horas. Las muestras que tienen una capa de barrera correspondiente a las composiciones 2, 3 y 4 mostraron una vida útil de 1800 a 2000 horas, correspondiente a más de 250 horas por g/m² de metal noble.

Ejemplo 2

- Se grabó una hoja expandida de titanio de grado 1, de 0,89 mm de espesor en HCl de 18% vol. y se desengrasó con acetona. La hoja se cortó en piezas de 5,5 cm x 15,25 cm. Cada pieza se utilizó como un sustrato de electrodo y se recubrió con una solución de precursor obtenida mezclando una solución de Ti-isopropóxido (175 g/l en 2-propanol) y una solución de TaCl₅ (56 g/l en HCl concentrado) en diferentes relaciones molares correspondientes a las composiciones 1 y 3 del ejemplo anterior. Se prepararon tres muestras diferentes para cada composición, de la siguiente manera: se aplicaron las dos soluciones precursoras a las muestras de sustrato correspondientes mediante cepillado, después se secaron los sustratos a 130°C durante aproximadamente 5 minutos y posteriormente se curaron a 515°C durante 5 minutos. Después del curado, las muestras se templaron por inmersión en agua desionizada a 20°C. De este modo, se obtuvo una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 250°C/ s. Se repitió toda la operación 5 veces, después se sometió cada sustrato revestido a un tratamiento térmico final a 515 °C durante 3 horas.

- Dos muestras para cada composición fueron finalmente recubiertas con una capa catalítica consistente en una mezcla de óxidos de iridio y tantalio, con una carga total de iridio de 7 g/m², por descomposición térmica de una solución alcohólica de iridio y tantalio en múltiples recubrimientos.

Las caracterizaciones de SEM y XRD del Ejemplo 1 se repitieron con resultados análogos. En particular, los datos extraídos de los espectros XRD se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

ID Composición	Ti _x O _y /Ta _x O _y diámetro partícula promedio (nm)	Ti _x O _y /Ta _x O _y volumen partícula (nm ³)	Ti _x O _y /Ta _x O _y superficie partícula (nm ²)	Ti _x O _y /Ta _x O _y densidad superficie partícula (partículas/10,000 nm ²)
1	11.44	784	411	97.32
3	10.66	634	357	112.0

Se llevó a cabo un ensayo de duración acelerada en las muestras revestidas que no se usaron para caracterizaciones de SEM y XRD, como en el Ejemplo 1. Ambas muestras mostraron una vida útil de aproximadamente 2000 horas.

Contraejemplo

- 5 Se grabó una hoja expandida de titanio de grado 1, de 0,89 mm de espesor en HCl de 18% en vol. y se desengrasó con acetona. La hoja se cortó en piezas de 5,5 cm x 15,25 cm. Cada pieza se utilizó como un sustrato de electrodo y se recubrió con una solución precursora obtenida mezclando una solución acuosa de $TiCl_3$ y una disolución clorhídrica de $TaCl_5$ en diferentes relaciones molares correspondientes a las siete composiciones del Ejemplo 1. Se prepararon tres muestras diferentes para cada composición, de la siguiente manera: se aplicaron las siete
- 10 soluciones precursoras a las muestras de sustrato correspondientes mediante cepillado, luego se secaron los sustratos a 130°C durante aproximadamente 5 minutos y posteriormente se curaron a 515°C durante 5 minutos.

Esta operación se repitió 5 veces. No se aplicó tratamiento térmico final ni paso de enfriamiento.

- 15 Dos muestras para cada composición fueron finalmente recubiertas con una capa catalítica consistente en una mezcla de óxidos de iridio y tantalio, con una carga total de iridio de 7 g/m², por descomposición térmica de una solución alcohólica de iridio y tantalio en recubrimientos múltiples como en los ejemplos anteriores.

Al final de esta etapa, la mitad de las muestras revestidas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), todas ellas mostrando una sola capa de barrera Ti_xO_y/Ta_xO_y .

- 20 La serie de muestras que no se recubrió con la capa de catalizador se sometió a difracción de rayos X (XRD), obteniéndose los espectros recogidos en la Fig. 3, donde el pico 11 puede atribuirse al sustrato de titanio, los picos 22 y 23 son característicos de las especies de óxido de titanio y los picos 33, 34 y 35 pueden atribuirse al tantalio.

Mediante la integración de los picos característicos de XRD, se obtuvo el diámetro medio de partícula Ti_xO_y/Ta_xO_y para cada composición, como en los ejemplos anteriores.

Los datos extraídos de los espectros de XRD se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

ID Composición	Ti_xO_y/Ta_xO_y diámetro particular promedio (nm)	Ti_xO_y/Ta_xO_y volumen partícula (nm ³)	Ti_xO_y/Ta_xO_y superficie partícula (nm ²)	Ti_xO_y/Ta_xO_y densidad superficie partícula (partículas /10,000 nm ²)
1	25.20	8379	1995	20.05
2	25.00	8182	1964	20.36
3	25.12	8300	1982	20.18
4	24.65	7842	1909	20.95
5	24.90	8083	1948	20.53
6	25.58	8769	2056	19.45
7	25.57	8759	2055	19.46

- 25 Se llevó a cabo un ensayo de duración acelerada en las muestras recubiertas que no se usaron para caracterizaciones de SEM y XRD, como en los ejemplos anteriores. Todas las muestras sometidas a ensayo mostraron una vida útil en el intervalo de 700 a 800 horas, lo que corresponde a un poco más de 100 horas por g/m² de metal noble.

30 Ejemplo 3

Se grabó una hoja expandida de titanio de grado 1, de 0,89 mm de espesor en HCl de 18% vol. y se desengrasó con acetona. La hoja se cortó en piezas de 5,5 cm x 15,25 cm. Cada pieza se utilizó como un sustrato de electrodo y se recubrió con una solución de precursor obtenida mezclando una solución de Ti-isopropóxido (175 g/l en 2-propanol) y una solución de TaCl₅ (56 g/l en HCl concentrado) en una relación molar de 70% de Ti y 30% de Ta, añadidos con cantidades seleccionadas de NbCl₅. Se prepararon cinco composiciones diferentes con contenidos totales molares de Nb de 2, 4, 6, 8 y 10%.

Se prepararon tres muestras diferentes para cada composición, de la siguiente manera: se aplicaron las cinco soluciones precursoras a las muestras de sustrato correspondientes mediante cepillado, luego se secaron los sustratos a 130°C durante aproximadamente 5 minutos y posteriormente se curaron a 515°C durante 5 minutos. Esta operación se repitió 5 veces, después cada sustrato recubierto se sometió a un tratamiento térmico final a 515°C durante 3 horas.

Dos muestras para cada composición fueron finalmente recubiertas con una capa catalítica consistente en una mezcla de óxidos de iridio y tantalio, con una carga total de iridio de 7 g/m², por descomposición térmica de una solución alcohólica de iridio y tantalio en múltiples recubrimientos.

Se repitieron las caracterizaciones por SEM y XRD del Ejemplo 1 con resultados similares; En particular, el análisis de SEM mostró que se obtuvo una capa de barrera doble como en los Ejemplos 1 y 2, que constaba de una capa de barrera primaria que consistía en un óxido mixto de titanio-tántalo-niobio mezclado térmicamente y una capa de barrera secundaria que consistía en una capa de barrera no-estequiométrica de óxido de titanio crecido a partir del sustrato y modificado por inclusiones de óxido de Ti, óxido de Ta y óxido de Nb procedentes de la capa de barrera primaria. La densidad superficial de las partículas estaba en exceso de 100 partículas por 10.000 nm². Se llevó a cabo un ensayo de duración acelerada sobre las muestras recubiertas que no se usaron para caracterizaciones de SEM y XRD, como en los Ejemplos 1 y 2. Todas las muestras mostraron una vida útil al menos ligeramente superior a la muestra análoga sin adición de Nb, con un pico de 2450 horas para la muestra con 4% de contenido molar de niobio.

Ejemplo 4

Se grabó una hoja expandida de titanio de grado 1, de 0,89 mm de espesor en HCl de 18% vol. y se desengrasó con acetona. La hoja se cortó en piezas de 5,5 cm x 15,25 cm. Cada pieza se utilizó como un sustrato de electrodo y se recubrió con una solución de precursor obtenida mezclando una solución de Ti-isopropóxido (175 g/l en 2-propanol) y una solución de TaCl₅ (56 g/l en HCl concentrado) en una relación molar de 70% de Ti y 30% de Ta, añadido con cantidades seleccionadas de CeCl₃. Se prepararon cinco composiciones diferentes con contenidos globales molares de Ce de 2, 4, 6, 8 y 10%.

Se prepararon tres muestras diferentes para cada composición, de la siguiente manera: se aplicaron las cinco soluciones precursoras a las muestras de sustrato correspondientes mediante cepillado, luego se secaron los sustratos a 130°C durante aproximadamente 5 minutos y posteriormente se curaron a 515°C durante 5 minutos. Esta operación se repitió 5 veces, después cada sustrato recubierto se sometió a un tratamiento térmico final a 515°C durante 3 horas.

Dos muestras para cada composición fueron finalmente recubiertas con una capa catalítica consistente en una mezcla de óxidos de iridio y tantalio, con una carga total de iridio de 7 g/m², por descomposición térmica de una solución alcohólica de iridio y tantalio en múltiples recubrimientos.

Las caracterizaciones por SEM y XRD del Ejemplo 1 se repitieron con resultados similares; En particular, el análisis de SEM mostró que se obtuvo una capa de barrera doble como en los Ejemplos 1 y 2, que constaba de una capa de barrera primaria que consistía en un óxido de titanio-tantalio-cerio mixto térmicamente densificado y una capa de barrera secundaria consistente de un óxido de titanio no-estequiométrico producido a partir del sustrato y modificado por óxido de Ti, óxido de Ta y inclusiones de óxido de Ce procedentes de la capa de barrera primaria. La densidad superficial de las partículas estaba en exceso de 100 partículas por 10.000 nm².

Se llevó a cabo un ensayo de la prueba acelerada sobre las muestras recubiertas que no se utilizaron para las caracterizaciones de SEM y XRD, como en los Ejemplos 1 y 2. Todas las muestras muestran una vida útil al menos ligeramente superior a la muestra análoga sin adición de Ce, con un pico de 2280 horas para la muestra con un 4% de contenido molar de cerio.

Los Ejemplos 3 y 4 muestran el efecto dopante benéfico del niobio y del cerio sobre la fase de óxido que contiene el óxido de titanio y el óxido de tantalio. En menor medida, se obtienen resultados similares dopando la fase de óxido con un contenido molar de 2-10% de tungsteno o estroncio.

- 5 La descripción anterior no debe entenderse como una limitación de la invención, que se puede poner en práctica de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está limitada solamente por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y sus variaciones tales como "comprendiendo" y "que comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para aplicaciones electrolíticas que comprende:
 - un sustrato hecho de titanio o aleación de titanio
- 5 una capa de doble barrera formada por una capa de barrera primaria y una capa de barrera secundaria, estando dicha capa de barrera secundaria en contacto directo con dicho sustrato y consistente esencialmente en óxido de titanio no estequiométrico modificado con inclusiones de óxido de tantalio y óxido de titanio, estando dicha capa de barrera primaria en contacto directo con dicha capa de barrera secundaria y comprendiendo una fase de óxido mixto densificada térmicamente que contiene óxido de titanio y óxido de tantalio, teniendo dicha capa de barrera primaria una densidad de 80 a 120 partículas por 10.000 nm^2 de superficie, y
- 10 - una capa catalítica que comprende metales del grupo del platino u óxidos de los mismos.
2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de Ti:Ta en dicha fase de óxido mixto es de 60:40 a 80:20.
3. El electrodo según la reivindicación 2, en el que dicha fase de óxido mixto en dicha capa de barrera primaria contiene además de 2 a 10% en moles de un agente de dopado seleccionado del grupo que consiste en los óxidos de Ce, Nb, W y Sr, conteniendo adicionalmente dicha capa de barrera secundaria inclusiones de un óxido de Ce, Nb, W o Sr.
- 15 4. El electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa de barrera primaria tiene un espesor de 3 a 25 micrómetros y dicha capa de barrera secundaria tiene un espesor de 0,5 a 5 micrómetros.
- 20 5. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa catalítica comprende óxido de iridio y óxido de tantalio.
6. Un procedimiento electrolítico que comprende la liberación anódica del oxígeno sobre la superficie del electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 25 7. Un procedimiento electrometalúrgico que comprende la liberación anódica del oxígeno sobre la superficie del electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, seleccionado del grupo que consiste en extracción electrolítica, electrorrefinación y galvanoplastia.
8. Un método para fabricar el electrodo de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende las etapas de:
 - proporcionar un sustrato de titanio o de aleación de titanio
 - revestir dicho sustrato con una capa de óxido mixto en una o más capas de recubrimiento aplicando una solución precursora que contiene especies de titanio y tantalio y opcionalmente especies de Ce, Nb, W o Sr a dicho sustrato, secar a 120 hasta 150°C y descomponer térmicamente dicha solución precursora a 400 hasta 600°C durante 5 a 20 minutos después de cada recubrimiento
 - someter el sustrato recubierto a un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura de 400 a 600°C durante un tiempo de 1 a 6 horas hasta formar dicha capa de barrera doble
 - 35 - formar dicha capa catalítica sobre dicha capa de barrera doble aplicando y descomponiendo térmicamente una solución que contiene compuestos de metal del grupo del platino en uno o más recubrimientos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha solución precursora es una solución hidroalcohólica que tiene un contenido molar de agua de 1 a 10% y que contiene una especie de alcóxido de Ti, opcionalmente isopropóxido de Ti.
- 40 10. El método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que dicha etapa de descomposición térmica de dicha solución precursora que contiene especies de titanio y tantalio va seguida de una etapa de enfriamiento rápido.

11. El método según la reivindicación 10, en el que la velocidad de enfriamiento de dicha etapa de templado es al menos 200°C/s.

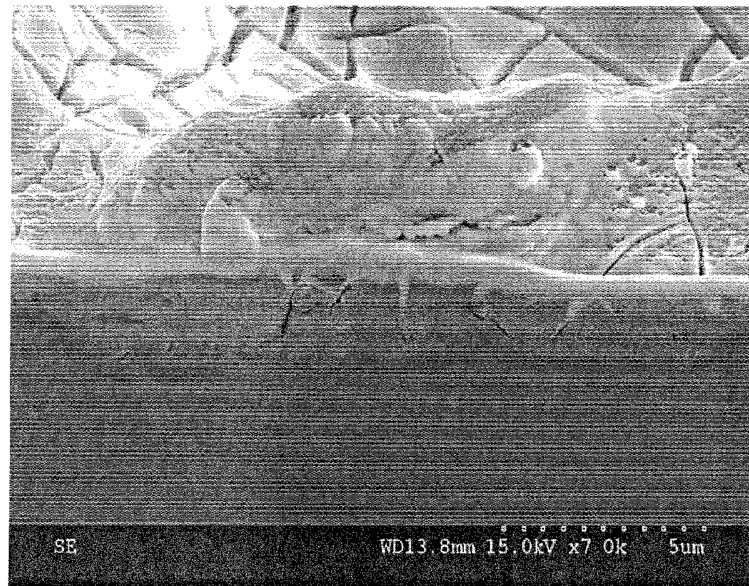


FIG. 1

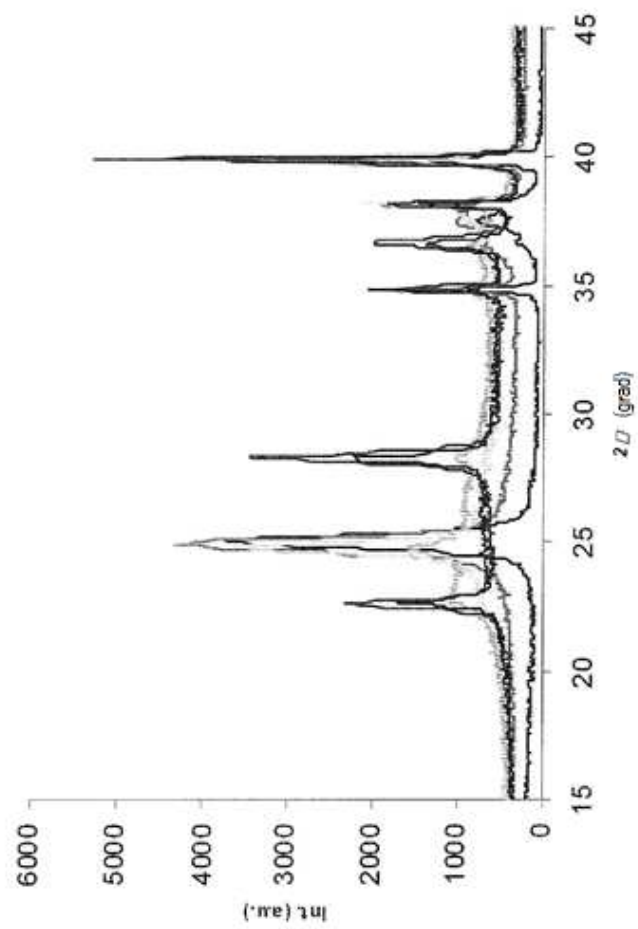


FIG. 2

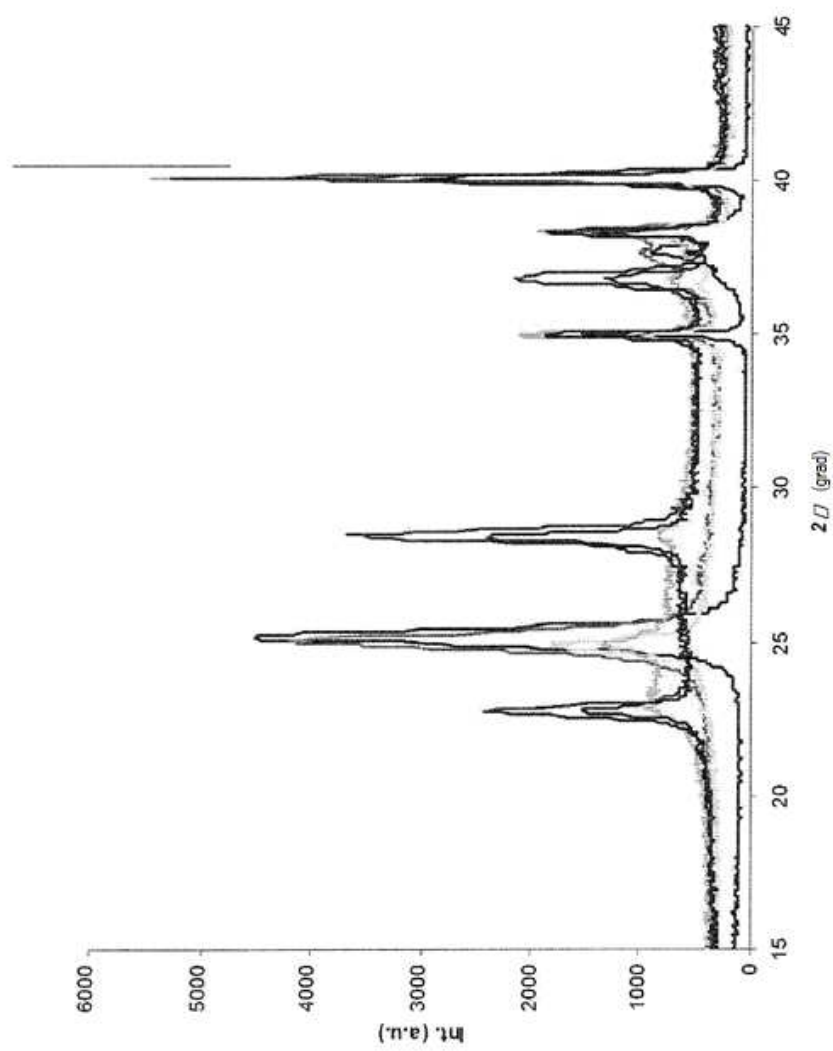


FIG. 3